

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240670

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 59/20

C08G 59/42

C08G 77/455

C08G 81/00

C08L 79/08

// C09D179/08

C09J179/08

(21)Application number : 2000-055552 (71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2000 (72)Inventor : AIDA HIDEKI
TONO TETSUJI

(54) SILANE MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN, ITS RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silane modified polyamide-imide resin capable of providing a cured material maintaining flexibility and extensibility being essential performances of polyamide-imide resin and yet much improved mechanical strength and heat resistance and its resin composition and to provide a method for producing the resin.

SOLUTION: This silane modified polyamide-imide resin is characterized by subjecting a polyamide-imide resin (1) containing a carboxy group and/or an acid anhydride group at a molecular end and a glycidyl ether group containing alkoxy silane partial condensate (2) obtained by a dealcoholization reaction between a glycidol (A) and an alkoxy silane partial condensate (B) to a ring-opening esterification reaction. A composition of the silane modified polyamide-imide resin is obtained. A method for producing the silane modified polyamide-imide resin is provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-240670
(P2001-240670A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 0 2
59/20		59/20	4 J 0 3 1
59/42		59/42	4 J 0 3 5
77/455		77/455	4 J 0 3 6
81/00		81/00	4 J 0 3 8
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-55552 (P2000-55552)

(22) 出願日 平成12年3月1日 (2000.3.1)

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72) 発明者 合田 秀樹

大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号

荒川化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 東野 哲二

大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号

荒川化学工業株式会社研究所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物を収得しうるシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂 (1) と、グリシドール (A) とアルコキシシラン部分縮合物 (B) との脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2) とを、開環エステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂（１）と、グリシドール（Ａ）とアルコキシシラン部分縮合物（Ｂ）との脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）とを、開環エステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項 2】請求項 1 に記載のシラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項 3】シラン変性ポリアミドイミド樹脂の含有量が、組成物の固形分中 50 重量%以上である請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂（１）と、グリシドール（Ａ）とアルコキシシラン部分縮合物（Ｂ）との脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）とを、開環エステル化反応させることを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造方法。

【請求項 5】上記ポリアミドイミド樹脂（１）と、上記グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）との開環エステル化反応を、溶剤の存在下に行う請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】上記ポリアミドイミド樹脂（１）と、上記グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）との反応温度が、室温～150℃である請求項 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリイミド系重合体は、耐熱性や電気的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐熱性材料や絶縁性材料として、成形物、フィルム、コーティング剤等の各種形態で幅広く用いられている。これらの中で、ポリアミドイミド樹脂皮膜は、ポリイミド系重合体の中でも、特に柔軟性に富み、伸張率が高い。

【0003】一般に、ポリアミドイミド樹脂は、芳香族トリカルボン酸とジイソシアネートを、又は芳香族トリカルボン酸とジアミンを、原料とし、これらを縮合反応して合成される。ポリアミドイミド樹脂は、分子量が増大するにつれ、柔軟性や伸張率が増し、耐熱性等が向上するが、一方では溶剤への溶解性が低下したり高粘度化するため取扱作業性が劣る傾向がある。また、当該分子量を下げると、弾性率は向上するが、柔軟性、伸張率、耐熱性のいずれの性能も低下する傾向にある。

【0004】このようなポリアミドイミド樹脂等を含め、一般的にポリイミド系重合体に対して一層優れた耐熱性と機械的強度を付与する目的で、充填材等が適宜に添加されるが、これら組成物では耐熱性、弾性率が若干向上するものの十分ではなく、却って柔軟性や伸張率が低下し、得られる皮膜は脆くなってしまう。

【0005】また、特開昭 62-283153 号公報、特開昭 63-99234 号公報、特開昭 63-99235 号公報、特開昭 63-99236 号公報等には、ポリアミク酸溶液中でアルコキシシランを重縮合させてなるハイブリッド材料が提案されている。しかしながら、これらの材料から得られる皮膜の場合は、シリカが当該皮膜中に十分には分散しておらず、そのため皮膜が白化する傾向がある。また、シリカを分散させる結果、伸張率は大幅に低下し、柔軟性が損なわれる等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物を取得しうるシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリアミドイミド樹脂と特定のアルコキシシラン部分縮合物とを反応させて得られるシラン変性ポリアミドイミド樹脂が、①機械的強度や耐熱性と、②柔軟性や高伸張率との相反する性能を同時に満足できることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂（１）と、グリシドール（Ａ）とアルコキシシラン部分縮合物（Ｂ）との脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）とを、開環エステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂に係る。

【0009】また、本発明は、上記シラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物にも係る。

【0010】更に、本発明は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂（１）と、グリシドール（Ａ）とアルコキシシラン部分縮合物（Ｂ）との脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物（２）とを、開環エステル化反応させることを特徴とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造方法にも係る。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるポリアミドイミド樹脂（１）は、分子中にアミド結合とイミド

結合を有する樹脂であって、その分子末端にカルボキシル基及び／又は酸無水物基が存在するように調製されたものである。

【0012】当該ポリアミドイミド樹脂(1)は、トリカルボン酸類とジイソシアネート類を縮合反応するか、又はトリカルボン酸類とジアミン類を反応させて先ずイミド結合を導入し、次いでこれにジイソシアネート類を反応させてアミド化することにより、合成される。

【0013】ポリアミドイミド樹脂(1)の構成成分であるトリカルボン酸類としては、トリメリット酸無水物、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸等を例示できる。ジイソシアネート類としては、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を例示できる。また、ジアミン類としては、これらジイソシアネート類に対応するジアミン類を例示できる。

【0014】ポリアミドイミド樹脂(1)を合成する際の上記原料成分の反応割合は、実質的にカルボキシル基及び／又は酸無水物基が分子末端に残存する割合であれば特に限定されない。ジイソシアネート類が空气中や溶剤中の水分によって失活することを考慮して、カルボキシル基及び／又は酸無水物基のモル数に対するイソシアネート基のモル数、又はカルボキシル基及び／又は酸無水物基のモル数に対するアミノ基のモル数が0.85以上であって1.05を超えない範囲とすることが好ましい。

【0015】ポリアミドイミド樹脂(1)の分子量は、GPC測定によるスチレン換算値で、重量平均分子量として5000以上100000未満が好ましい。5000未満であれば皮膜の伸張率が低くなって、柔軟性が低下し、100000を超えると高粘度で取り扱い作業性が低下する傾向にある。

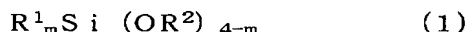
【0016】本発明で用いるポリアミドイミド樹脂(1)を得るに際しては、前記のトリカルボン酸類に、ジカルボン酸類やテトラカルボン酸類を併用しても差し支えなく、これらの併用する酸類の使用量は、トリカルボン酸類の10モル%以下とするのが良い。

【0017】トリカルボン酸類と併用可能なジカルボン酸類としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、これらの酸無水物等の脂肪族ジカルボン酸類；イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、これらの酸無水物等の芳香族ジカルボン酸類が例示できる。また、トリカルボン酸類と併用可能なテトラカルボン酸類としては、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ブタン-1,

2, 3, 4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、これらの酸無水物等が例示できる。

【0018】また、本発明で使用されるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分縮合物(B)との脱アルコール反応によって得られるものである。

10 【0019】上記アルコキシシラン部分縮合物(B)としては、一般式



(式中、mは0又は1の整数を示し、 R^1 は炭素数8以下のアルキル基又はアリール基、 R^2 は炭素数4以下の低級アルキル基を示す。)で表される加水分解性アルコキシシランモノマーを、酸又はアルカリと水との存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものが用いられる。

【0020】上記加水分解性アルコキシシランモノマーとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類等が例示できる。

30 【0021】上記加水分解性アルコキシシランモノマーは、適宜選択された一種を又は二種以上を混合して、使用し、加水分解、部分縮合してアルコキシシラン部分縮合物(B)を得る。加水分解性アルコキシシランモノマーとして、二種以上を混合使用してアルコキシシラン部分縮合物(B)を得る場合には、グリシドール(A)との反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシシランモノマー全量中でのテトラメトキシシランの使用割合を60モル%以上とするのが好ましく、更に硬化膜の弾性率がより高くなることを考慮すればテトラメトキシシランの使用割合を80モル%以上とするのがより好ましい。

【0022】従って、アルコキシシラン部分縮合物(B)が二種類以上の該部分縮合物の混合物の場合には、上記と同様の理由により、原料アルコキシシランモノマーとしてテトラメトキシシランを好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上用いて得られた該部分縮合物であるのが望ましい。

【0023】当該アルコキシシラン部分縮合物(B)のSiの平均個数は、2~100であることが好ましい。Siの平均個数が2未満であると、グリシドール(A)

との脱アルコール反応の際、反応せずにアルコールと一緒に系外に流出するアルコキシシラン類の量が増えるため好ましくない。また、100を越えると、グリシドール(A)との反応性が落ち、目的とするグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)が得られにくい。市販品等の入手容易性を考慮すれば、1分子当りのSiの平均個数は3~20程度のものとされる。

【0024】グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分縮合物(B)を脱アルコール反応させることにより得られる。

【0025】グリシドール(A)とアルコキシシラン部分縮合物(B)との使用割合は、特に限定されないが、得られるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)において、(1分子当たりのSiの平均個数) / (1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数) = $1/1 \sim 20/1$ 程度の範囲になるように適宜に決めればよい。通常は、(アルコキシシラン部分縮合物(B)のアルコキシ基の当量) / (グリシドール

(A)の水酸基の当量) = $100/1 \sim 1/1$ となる仕込み比率で、アルコキシシラン部分縮合物(B)とグリシドール(A)を脱アルコール反応させることが好ましい。

【0026】上記仕込み比率において、該比率が大きくなると未反応のアルコキシシラン部分縮合物(B)の割合が増加し、又該比率が小さくなると、残存する未反応グリシドールによって硬化物の耐熱性が悪くなる傾向があるため、前記仕込み比率は、 $20/1 \sim 1.3/1$ とするのがより好ましい。

【0027】アルコキシシラン部分縮合物(B)とグリシドール(A)の反応は、例えば、これら各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら脱アルコール反応を行なう。反応温度は50~150℃程度、好ましくは70~110℃であり、全反応時間は1~15時間程度である。尚、脱アルコール反応を110℃を超える温度で行うと、反応系中でアルコキシシランの縮合に伴って、反応生成物の分子量が上がりすぎ、高粘度化やゲル化する傾向がある。このような場合には、脱アルコール反応を反応途中で、停止させる等の方法により高粘度化、ゲル化を防止できる。

【0028】また、上記のアルコキシシラン部分縮合物(B)とグリシドール(A)の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、オキシラン環を開環しないものを使用することができる。該触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、碲素、カドミウム、マンガン等の金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、

アルコキシド等が挙げられる。これらのなかでも、特に、有機錫、有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等が有効である。

【0029】また、上記反応は溶剤中で行うこともできる。溶剤としては、アルコキシシラン縮合物とグリシドールを溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、キシレン等の非プロトン性極性溶媒を用いるのが好ましい。

【0030】こうして得られたグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)は、前記の通り、

(1分子当たりのSiの平均個数) / (1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数)の値が、 $1/1 \sim 20/1$ 程度の範囲内であるのが好ましい。この値が1/1未満であると脱アルコール反応時間が長くなる傾向があり、又この値が20/1を越えると該部分縮合物

(2)中のグリシジルエーテル基の割合が少なくなり、シラン変性ポリアミドイミド樹脂から得られる硬化皮膜が白濁し易くなるので、いずれも好ましくない。また、当該部分縮合物(2)は、分子中に平均1個以上のグリシジルエーテル基を有することが必要とされる。

【0031】尚、グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)を構成するすべての分子がグリシジルエーテル基を含有している必要はなく、当該部分縮合物(2)全体として、上記割合となるグリシジルエーテル基を含有していれば良い。即ち、当該部分縮合物(2)は、当該分子中に平均1個以上のグリシジルエーテル基を有するとの条件を満足する限り、未反応のアルコキシシラン部分縮合物(B)を上限20重量%程度まで含んでいてもよい。

【0032】本発明の目的物であるシラン変性ポリアミドイミド樹脂は、前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、反応させて得られる。この反応は、主に、該ポリアミドイミド樹脂(1)のカルボキシル基及び／又は酸無水物基と該アルコキシシラン部分縮合物(2)のグリシジルエーテル基との間で生じる、オキシラン環の開環エステル化反応である。ここで、アルコキシシラン部分縮合物(2)のアルコキシ基自体は、反応系内に存在し得る水分等によって消費されることも考えられるが、通常は開環エステル化反応には関与しないため、シラン変性ポリアミドイミド樹脂中に60%以上残存することになる。当該残存割合は、好ましくは80%以上である。

【0033】上記シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造は、例えば、前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を仕込み、加熱して開環エステル化反応することにより、行われる。反応温度は40~130℃程度、好ましくは70~110℃である。反応温度が40℃未満であると反応時間が長くな

り、又130℃を越えると副反応であるアルコキシシリル部位同士の縮合反応が進行するため、いずれも好ましくない。反応温度が40～130℃程度の場合の全反応時間は、通常1～7時間程度である。

【0034】また、当該反応は、溶剤の存在下で行うことが好ましい。当該溶剤としては、ポリアミドイミド樹脂(1)とアルコキシシラン部分縮合物(2)をとともに溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が使用できる。また、これらの良溶媒に前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を析出しない範囲で、キシレン、トルエン等の貧溶媒を溶媒全体の30重量%以下の範囲で使用しても構わない。

【0035】反応系内へ上記溶剤を添加使用方法は、特に限定されず、次の3つの溶剤添加使用方法から少なくとも1つを選択採用すればよい。①トリカルボン酸とジソシアネートとから、又はトリカルボン酸とジアミンとから前記ポリアミドイミド樹脂(1)を合成する時に加えた溶剤をそのまま使用する。②グリシドール(A)とアルコキシシラン部分縮合物(B)とから前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を合成する時に加えた溶剤をそのまま使用する。③前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)との反応の前に加える。

【0036】また、前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)の反応には、反応を促進するための触媒を添加することができる。例えば、1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等を挙げることができる。触媒は、ポリアミドイミド樹脂(1)100重量部に対し、0. 1～5重量部程度の割合で使用するのが好ましい。

【0037】かくして本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂を収得できる。当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂は、その分子中にアルコキシシラン部分縮合物(2)に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、溶剤の蒸発や加熱処理により、又は水分(湿気)との反応により、ゾルーゲル反応や脱アルコー

ル縮合反応して、相互に結合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサン結合の高次網目構造)を有するものである。

【0038】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物は、当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有することを特徴とするものである。当該樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で、所望により、従来公知のポリアミドイミド樹脂、前記アルコキシシラン部分縮合物(B)、前記グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)等を、適宜配合しても良い。

【0039】上記樹脂組成物は、通常、固形分濃度10～40重量程度の液状であるのが適当である。また、その媒体としては、例えば、前記の開環エステル化反応に用いる良溶媒や、エステル系、ケトン系、アルコール系、フェノール系等の極性溶剤を使用できる。また、当該良溶媒に、キシレン、トルエン等の貧溶媒を併用することも可能である。

【0040】また、本発明樹脂組成物におけるシラン変性ポリアミドイミド樹脂の含有量は、特に限定されないが、通常、組成物の固形分中50重量%以上であることが好ましい。

【0041】本発明樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、充填剤、離型剤、表面处理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防霉剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤等を適宜に配合することができる。

【0042】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物を、コーティング、含浸等の各種方法で、各種基材に塗工した後、加熱乾燥することにより、所望の硬化物が形成できる。当該硬化物は、シラン変性ポリアミドイミド樹脂のアルコキシシリル基から形成されるシリカ(SiO₂)部位、即ちシロキサン結合の高次網目構造を有している。そのため、当該硬化物は、シリカ部位に起因して、高弾性を発揮する。尚、硬化物中に存在するシリカ部位の割合は、特に限定されないが、硬化物の高い柔軟性(伸張率)を得るためには、通常30重量%以下とするのが好ましい。

【0043】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂及び当該樹脂組成物は、耐熱繊維、フィルム等の成形材、IC封止材、耐熱塗料、プリント配線基板、耐熱接着剤等の種々の用途に使用できる。

【0044】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。尚、各例中、%は原則として重量基準である。

【0045】製造例1(ポリアミドイミド樹脂(1)の製造)

攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応装置に、N-メチルピロリドン1160g、キシレン290g、無水トリ

10

20

30

40

50

メリット酸 345.8 g と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 425.0 g を入れ、窒素気流下 90℃ で 2 時間反応させた。ついで、窒素気流を止め、1 時間かけて 135℃ まで温度を上昇させた後、3.5 時間反応を継続した。その後、冷却し、N-メチルピロリドン/キシレン=4/1 (重量比) で希釈し、不揮発分 25% のポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) を得た。当該ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量 (GPC 測定によるスチレン換算値) は 12000 であった。

【0046】製造例 2 (ポリアミドイミド樹脂 (1) の製造)

製造例 1 と同様の反応装置に、N-メチルピロリドン 1175 g、キシレン 294 g、無水トリメリット酸 345.8 g と 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 437.3 g を入れ、窒素気流下 90℃ で 2 時間反応させた。ついで、窒素気流を止め、1 時間かけて 135℃ まで温度を上昇させた後、15 時間反応を継続した。その後、冷却し、N-メチルピロリドン/キシレン=4/1 (重量比) で希釈し、不揮発分 25% のポリアミドイミド樹脂溶液 (1B) を得た。当該ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子量 (GPC 測定によるスチレン換算値) は 30000 であった。

【0047】製造例 3 (グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2) の製造)

製造例 1 と同様の反応装置に、グリシドール (日本油脂 (株) 製、商品名「エピオール OH」) 250.00 g 及びテトラメトキシシラン部分縮合物 (多摩化学 (株) 製、商品名「メチルシリケート 51」、Si の平均個数 4) 799.81 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃ に昇温後、触媒としてジブチル錫ジラウレート 1.00 g を加え、脱メタノール反応させた。反応中、メタノールを反応系内から分水器を使って留去し、その量が、約 90 g に達した時点で、冷却した。昇温後冷却開始までに要した時間は 6 時間であった。50℃ に冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去り、減圧ラインを繋いで、13 kPa で約 15 分間、系内に残存するメタノールを減圧によって除去した。この間、減圧によって約 21.0 g のメタノールが除去された。その後、フラスコを室温まで冷却し、929.81 g のグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2A) を得た。

【0048】尚、仕込み時の (テトラメトキシシラン部分縮合物のメトキシ基の当量) / (グリシドールの水酸基の当量) の比率は 5、(生成物 1 分子当たりの Si の平均個数) / (生成物 1 分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数) は 2 である。

【0049】製造例 4 (グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2) の製造)

製造例 1 と同様の反応装置に、グリシドール (日本油脂 (株) 製、商品名「エピオール OH」) 178.74 g

及びテトラメトキシシラン部分縮合物 (多摩化学 (株) 製、商品名「メチルシリケート 56」、Si の平均個数 10) 892.63 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃ に昇温後、触媒としてジブチル錫ジラウレート 1.00 g を加え、同温度で脱メタノール反応させた。反応中、メタノールを反応系内から分水器を使って留去し、その量が、約 75 g に達した時点で、冷却した。昇温後冷却開始までに要した時間は 6 時間であった。50℃ に冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去り、減圧ラインを繋いで、13 kPa で約 15 分間、系内に残存するメタノールを減圧によって除去した。この間、減圧によって約 8.0 g のメタノールが除去された。その後、フラスコを室温まで冷却し、989.37 g のグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2B) を得た。

【0050】尚、仕込み時の (テトラメトキシシラン部分縮合物のメトキシ基の当量) / (グリシドールの水酸基の当量) の比率は 7、(生成物 1 分子当たりの Si の平均個数) / (生成物 1 分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数) は 3.4 である。

【0051】実施例 1 (シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造)

製造例 1 と同様の反応装置に、製造例 1 で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) 200 g と製造例 3 で得たグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2A) 5.17 g を仕込み、95℃ に昇温後、4 時間反応させた。N-メチルピロリドン 8.26 g を加えて、冷却し、不揮発分 25% のシラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

【0052】実施例 2～5

実施例 1 において、ポリアミドイミド樹脂溶液 (1) とグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 (2) の種類及び使用量、及び N-メチルピロリドンの使用量のいずれかを表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に反応させ、それぞれ不揮発分 25% のシラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

【0053】

【表 1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5
ポリアミドイミド樹脂溶液	1A	200	200		200
	1B			200	200
グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン	2A	5.17			
	2B		6.16	1.64	2.05
N-メチルピロリドン		8.26	9.81	2.62	3.27

【0054】比較例 1

製造例 1 で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) を、そのまま比較用樹脂溶液とした。

【0055】比較例 2

製造例 1 で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) 200 g にテトラメトキシシラン部分縮合物 (多摩化学

(株) 製、商品名「メチルシリケート 56」) を 5.5 g 混合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。

【0056】比較例 3

製造例 2 で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1B) を、そのまま比較用樹脂溶液とした。

【0057】比較例 4

製造例 2 で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1B) 200 g にテトラメトキシシラン部分縮合物 (多摩化学 (株) 製、商品名「メチルシリケート 56」) を 2.47 g 混合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。

【0058】次に、各実施例及び比較例で得られた各ポリアミドイミド樹脂について、引っ張り試験を行って、線形弾性率及び最大伸張率を調べた。

【0059】硬化フィルムの形成

実施例 1～5 及び比較例 1～4 で得たシラン変性又は無変性ポリアミドイミド樹脂溶液を、ガラス板上にアプリケーション (ウェット 100 μm) でコートし、乾燥器に入れ、80℃で 30 分、150℃で 30 分、250℃で 30 分、段階的に乾燥、硬化させた後、室温まで空冷し、硬化フィルムを得た。

【0060】比較例 2 及び 4 から得られた硬化膜は、白濁しているうえ脆いため、ガラス板から剥がす際、多数のクラックが入り、下記試験には使用できなかった。

【0061】引っ張り試験

上記で得られた硬化フィルム (フィルム幅 15 mm) を、テンシロン試験機 (オリエンテック (株) 製、商品名「UCT-500」) を用いて、25℃の雰囲気下に 20 mm/分の引っ張り速度で延伸し、線形弾性率と破断するまでのフィルム伸び (最大伸張率) を測定した。3 回の測定の平均値を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

表 2

硬化フィルムの種類	線形弾性率 (kgf/mm ²)	最大伸張率 (%)
比較例 1	295	18
実施例 1	307	20
実施例 2	325	17
実施例 5	388	22
比較例 3	275	24
実施例 3	335	22
実施例 4	345	23

【0063】表 2 から明らかなように、シラン変性することにより、ポリアミドイミドフィルムの伸張率を維持したまま、弾性率を向上することができることが分かる。

【0064】また、上記で得られた硬化フィルムのシリカ含有量を仕込み比率から算出した。即ち、上記硬化フィルムであるポリアミドイミド-シリカハイブリッド膜に含まれるシリカ含有量 (重量%) は、表 3 に示す通りである。

【0065】

【表 3】

表 3

シラン変性ポリアミドイミド樹脂	シリカ含有量 (%)	シラン変性ポリアミドイミド樹脂	シリカ含有量 (%)
実施例 1	4.29	比較例 1	0
実施例 2	5.81	比較例 2	5.81
実施例 3	1.64	比較例 3	0
実施例 4	2.04	比較例 4	2.69
実施例 5	2.69		

【0066】

【発明の効果】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂及びその樹脂組成物によれば、①機械的強度や耐熱性と、②柔軟性や高伸張率との相反する性能を同時に満足しているという顕著な効果を奏する。また、当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂及びその組成物によれば、高弾性率も実現できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C08L 79/08
// C09D 179/08
C09J 179/08

識別記号

FI
C08L 79/08
C09D 179/08
C09J 179/08

テマコード (参考)
C 4 J 0 4 0
C 4 J 0 4 3
B

Fターム(参考) 4J002 CM041 CP171 FD010 FD020
FD090 FD130 FD180 FD200
GH01 GJ01 GK00 GQ05 HA05
4J031 AA57 AA59 AB04 AC03 AD01
AE05 AF10 AF12 AF13 AF15
AF26
4J035 AA03 AB03 AB06 BA15 CA04U
CA041 CA11M CA111 EB03
FB02 FB03 LB01 LB02 LB20
4J036 AK17 DB17 FB14 HA12 HA13
JA01 JA06 JA07 JA08
4J038 DJ051 GA06 GA15 LA02
NA11 NA14 NA21 PB09
4J040 EH031 GA07 GA29 LA06
LA08 LA09 NA19 QA01
4J043 PA09 PA15 PB14 PB15 QB32
QB58 RA04 RA05 TA12 TA13
UA012 UA122 UA262 VA012
VA092